

# 双组分超分子凝胶的研究进展

苏婷<sup>1</sup>, 何宇鹏<sup>1</sup>, 丁晓光<sup>2</sup>, 李飞<sup>1</sup>, 于芳<sup>1\*</sup>

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;  
2. 辽宁石油化工大学计算机与通信工程学院, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:**将双组分超分子凝胶的制备方法分为3类, 综述了近几年来不同双组分超分子凝胶制备方法的研究进展, 对组分之间的作用机制、胶凝体系构建思路、胶凝组分的分子结构进行了较为详尽的分析, 最后展望了双组分超分子凝胶的发展前景。

**关键词:**胶凝; 超分子; 小分子胶凝剂; 共组装; 有机合成

中图分类号: O648.17

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0057-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.012

## Progress of two-component supramolecular gels

SU Ting<sup>1</sup>, HE Yu-peng<sup>1</sup>, DING Xiao-guang<sup>2</sup>, LI Fei<sup>1</sup>, YU Fang<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. School of Computer and Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** In the designing of two-component supramolecular gelling system, both the chemical structure and the function of the components should be taken into consideration to build the desired materials. The preparing methods of the two-component supramolecular gels can be divided into three categories. The mechanism of the co-assembly, the construction of the two-component gelling system and the molecular structure of the gelling components are discussed. The prospects of the two-component supramolecular gels in the future are also proposed.

**Key words:** gels; supramolecular; low molecular weight gelators; co-assembly; organic synthesis

超分子凝胶由小分子胶凝剂 (low molecular weight gelators)<sup>[1-2]</sup> 在特定的溶剂中形成, 大多数超分子凝胶体系中, 胶凝剂为单一组分即单组分小分子胶凝剂, 然而近年来有关双组分小分子胶凝剂的报道日益增多。1993年 Hanabusa 等<sup>[3]</sup> 报道了首例双组分超分子凝胶, 与传统的单组分超分子凝胶相比, 双组分超分子凝胶通过调节胶凝组分之间的摩尔比, 可对凝胶性质进行灵活地调控, 且对任意组分进行结构修饰都可能使凝胶获得新的功能性<sup>[4]</sup>。根据组分是否具有胶凝能力, 可将双组分超分子凝胶的制备方法分为3类<sup>[5]</sup>: ①2种非胶凝剂结合制备法, 每种组分均不可单独用作胶凝剂, 二者结合时方可用作胶凝剂; ②2种胶凝剂结合制备法, 每种组分均可单独用作胶凝剂; ③胶凝剂与非胶凝剂结合制备法, 其中1种组分可单独用作胶凝剂, 另一组分作为添加剂可改变凝胶的热力学性能、力学性能或凝胶的功能性。

分超分子凝胶的报道最为常见。此类双组分胶凝剂中, 2组分均可看作“胶凝剂前体”。组分之间通过卤键、氢键、金属-配体之间的配位作用、 $\pi-\pi$  堆叠作用、酸碱作用等相互结合后共组装形成凝胶, 其中基于酸碱作用的双组分胶凝剂最为常见。

2014年 Bhattacharjee 课题组<sup>[6]</sup> 将吡基组氨酸衍生物 PyHis (图1) 与邻苯二甲酸 OPA (图1) 复配制备了基于酸碱作用的双组分水胶凝剂, 该胶凝体系中改变 OPA 上羧基的相对位置, 将导致胶凝能力的消失。同年 Ballabh 课题组<sup>[7]</sup> 将氨基噻唑衍生物 B 与二酸 A 复配, 同样得到了基于酸碱作用的双组分水胶凝剂 (图2), 该凝胶体系中组分 B 上甲基与胺基相对位置的改变, 也将导致胶凝能力的消失。以上研究显示出胶凝剂分子结构、基团位置对材料

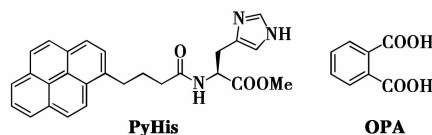


图1 化合物 PyHis、OPA 的结构式

## 1 2种非胶凝剂结合制备法

3种制备方法中, 使用2种非胶凝剂制备双组

收稿日期: 2016-05-13; 修回日期: 2016-12-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21402078); 辽宁省教育厅一般项目(L2015308); 抚顺市科学技术发展资金计划项目(20141116)

作者简介: 苏婷(1992-), 女, 硕士生; 于芳(1984-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为表面活性剂与凝胶化学、天然产物合成化学、小分子催化反应等, 通讯联系人, 024-56860548, fang.yu@lnpu.edu.cn。



图 2 氨基噻唑衍生物及二酸的结构式

性能的影响,分子对称性、结构对分子自组装、共组装过程的影响。

此外当双组分乃至多组分凝胶体系中组分之间或组分内部存在相互竞争的超分子作用力时,竞争位点可视为“卸载点”<sup>[8]</sup>,在该位点上一种分子间力的作用大于另一种时可实现选择性共组装,该选择性的结果将影响凝胶性能的消失或出现。

2013 年 Smith 课题组<sup>[9]</sup>使用树状分子 G2-Lys 与一系列单胺基化合物复配作为双组分凝胶剂(图 3),其中 G2-Lys 已被该课题组<sup>[10]</sup>证明可与双胺基烷烃衍生物复配作为双组分凝胶剂。该双组分凝胶体系中 G2-Lys 上的羧基与单胺基衍生物中的氨基发生酸碱作用,二者结合后共组装形成凝胶,其中 G2-Lys 与正己胺(C6)复配得到的双组分凝胶剂性能最好。由于 G2-Lys 和 C6 在常温下,经搅拌即可溶于有机溶剂,该双组分凝胶剂仅需机械搅拌即可在有机溶剂中形成凝胶。

大多数有机凝胶剂在形成凝胶的过程中,需对凝胶体系进行加热,这在应用中难以实现,已成为制约有机凝胶剂实际应用的因素之一。从该研究可以看出,在设计功能性凝胶材料时,可根据所需性能对凝胶剂分子进行拆分,如将难溶性分子拆分为 2 个易溶分子。

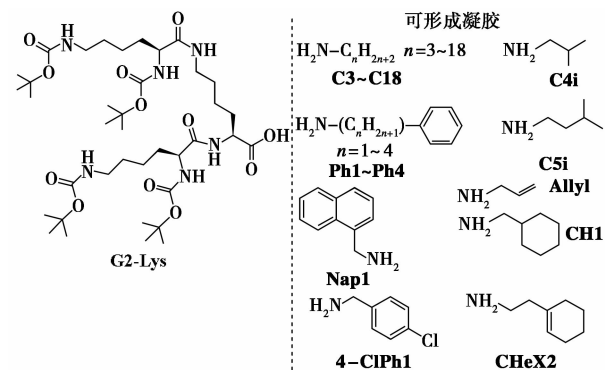


图 3 分子 G2-Lys 与一系列单胺基衍生物的复配结果

此外该共组装过程具有选择性,G2-Lys 与以上可有效复配的单胺基化合物混合物复配时,G2-Lys 更倾向于与 C6 选择性共组装。该过程受 2 个因素的影响:①胺的碱性强弱;②胺与 G2-Lys 复配后共

组装形成凝胶的热力学稳定性。基于以上研究结果,2014 年 Smith 课题组<sup>[11]</sup>进一步验证了该凝胶体系的对应选择性。研究发现将 G2-Lys, R-2-甲基己烷(C6R,图 4)和 S-2-甲基己烷(C6S,图 4)等比例复配时,G2-Lys 将更倾向于与 C6R 复配。向 G2-Lys, C6S 凝胶中添加 C6R 水溶液,静置 5 d 后发现凝胶中 67%的 C6S 被替换为 C6R(图 5),实验结果再次表明该凝胶体系的选择性受热力学稳定性影响。



图 4 化合物 C6S, C6R 的结构式

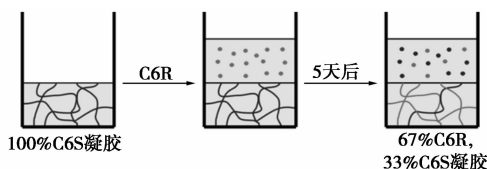


图 5 热力学控制的凝胶转化过程

2013 年 Meazzal 等<sup>[8]</sup>基于“卸载点”的概念设计了一系列基于尿素基团的双组分有机凝胶剂,本文中选取其中最具代表性的一组进行表述。化合物 1(图 6)虽满足普通小分子凝胶剂所需的基本要素(芳基可进行  $\pi-\pi$  堆叠、尿素基团可形成氢键、分子具有一定的对称性),然而吡啶基团的存在使得尿素基团之间的  $\alpha$ -型氢键结构不能有效形成(图 6)。加入化合物 2 后,2 苯环上的氟原子与吡啶上的氮原子形成卤键(halogen bond),将尿素基团释放出来从而驱动凝胶的形成。在双组分乃至多组分凝胶体系中,不同组分之间的结合能力强弱不同,利用该性质可设计新型材料,进行分子识别、手性提纯等应用。

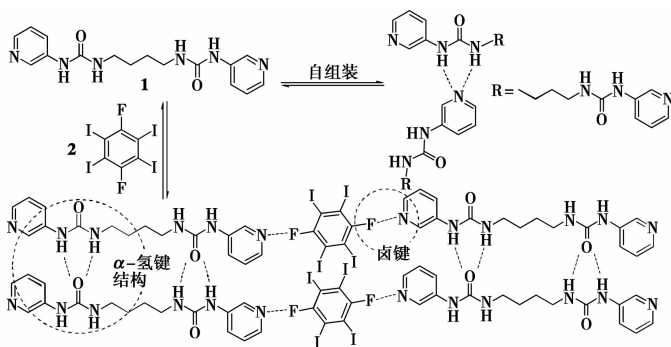


图 6 化合物 1 的自组装及其与化合物 2 的共组装

## 2 2种胶凝剂结合制备法

此类双组分胶凝剂中双组分都可单独用作胶凝剂,而双组分共同作用形成的双组分凝胶各方面的性质又与它们各自形成的单组分凝胶有所不同,有时通过此方法可得到兼具2种凝胶性质的新型材料。这类双组分凝胶结构中存在2种极端情况:①co-assembly型<sup>[12]</sup>[图7(a)]:类似于分类1,2种胶凝剂凭借超分子作用相互结合后作为整体共组装形成凝胶,该类型的双组分胶凝剂中2组分的分子结构通常较为相似;②self-sorting型<sup>[13]</sup>[图7(b)]:2种胶凝剂自分类后,分别组装形成不同的凝胶微观结构,2种凝胶微观结构之间相互穿插形成凝胶,该类型的双组分胶凝剂中2组分的分子结构通常差别较大。

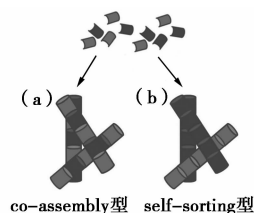


图7 双组分凝胶结构中2种极端的小分子胶凝剂组装模式

2015年Draper等<sup>[14]</sup>将pH响应型小分子胶凝剂3与pH/光敏多重响应型小分子胶凝剂4复配,构建了self-sorting型双组分凝胶体系(图8)。该体系中胶凝剂3和4的 $pK_a$ 值分别为5.8和5.0,缓慢降低体系的pH时 $pK_a$ 值较大的胶凝剂3首先开始自组装,此时形成包夹组分4的单组分凝胶[图9(b)],继续降低pH则胶凝剂4开始自组装,最终得到self-sorting型双组分凝胶[图9(c)]。反式中心对称的胶凝剂3光照后可异构化为顺式轴对称的异构体,该异构体不具有胶凝能力,因此组分3形成的凝胶纤维可在光照条件下瓦解,双组分凝胶再次转变为包夹组分3异构体的单组分凝胶[图9(d)]。同年Smith课题组<sup>[15]</sup>报道了具有类似性质的DBS衍生双组分胶凝剂。

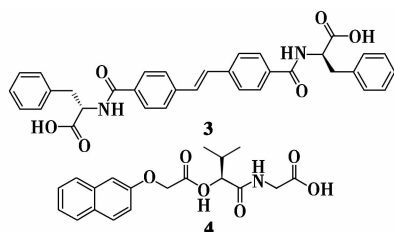


图8 胶凝剂3和4的分子结构

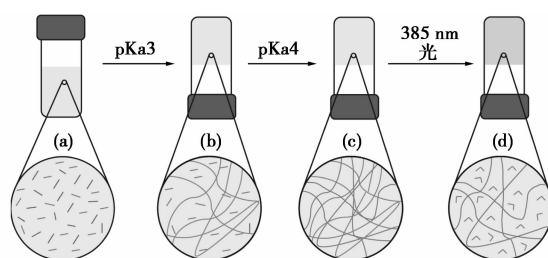


图9 多重响应过程示意图

2014年Foster等<sup>[16]</sup>合成了7种取代基不同的双尿基有机小分子胶凝剂(图10),研究发现,将胶凝剂两两复配可得到微观形貌不同的双组分凝胶体系,表明尿素基团之间的 $\alpha$ -带状排列具有适应性,且该适应性受取代基影响。通过对凝胶形貌的表征,可初步判断2种胶凝剂分子之间采取的共组装模式。

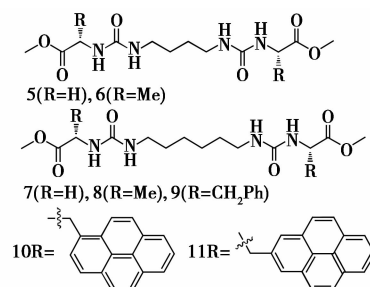


图10 双尿基小分子胶凝剂的结构式

从以上研究可以看出,在制备多重响应凝胶材料时,可尝试将不同响应性的凝胶剂复配使用;使用凝胶作为纳米材料制备模板时,可尝试将不同自组装模式的胶凝剂复配使用。

## 3 胶凝剂与非胶凝剂结合制备法

此类双组分胶凝剂中非胶凝剂的添加改变了胶凝剂的自组装过程,从而改变了凝胶的热力学性能、力学性能,甚至引入新的功能性。非胶凝剂可以是表面活性剂、聚合物、石墨烯、长链胺、有机金属配合物等物质。

2012年Seki等<sup>[17]</sup>报道了密胺衍生物12的自组装,密胺衍生物12、13分别与十二烷基氰尿酸(dCA)、巴比妥(Bar)的共组装(图11)。研究表明,该凝胶体系可在非极性有机溶剂中形成透明凝胶,且形成的凝胶为超级凝胶。其中密胺衍生物12本身只可胶凝甲基环己烷,密胺衍生物13本身不具有胶凝能力。与dCA或Bar复配后,密胺衍生物12甲基环己烷凝胶的热力学稳定性增强,密胺衍生物13可在甲苯中形成胶凝。

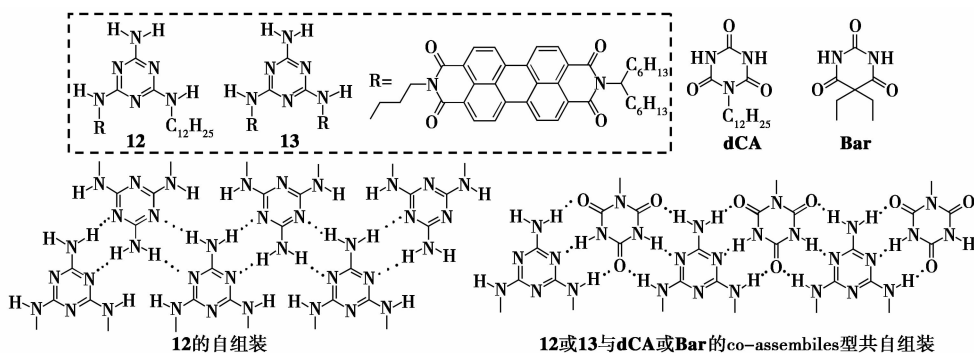


图 11 密胺衍生物 12、13, dCA 和 Bar 的分子结构及相应的自组装、共组装示意图

2014 年 Fleming 等<sup>[18]</sup>报道了酪氨酸-亮氨酸衍生胶凝剂 (Pyr-YL, Fmoc-YL) 的自组装、共组装, 丝氨酸衍生表面活性剂 (Pyr-S, Fmoc-S) 的自组装、共组装, 及 2 种分子复配后的共组装 (图 12)。同时提出了 3 种共组装模式 (图 13): 正交型、合作型、破坏型。具有相同氨基酸骨架的 Pyr-YL/Fmoc-YL 或 Pyr-S/Fmoc-S 复配时组分之间可以有效地进行  $\beta$ -折叠型 H 键排列或形成胶束, 分子之间呈合作型共组装。将含有相同芳基的 Pyr-YL/Pyr-S 或 Fmoc-YL/Fmoc-S 复配时, 芳基之间的堆叠使 S 分子穿插于 YL 分子  $\beta$ -折叠型 H 键排列结构中, 分子

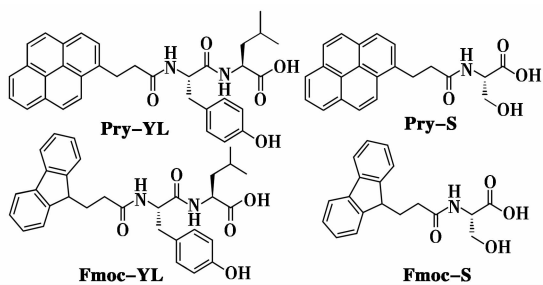


图 12 酪氨酸-亮氨酸衍生胶凝剂以及丝氨酸衍生表面活性剂的分子结构

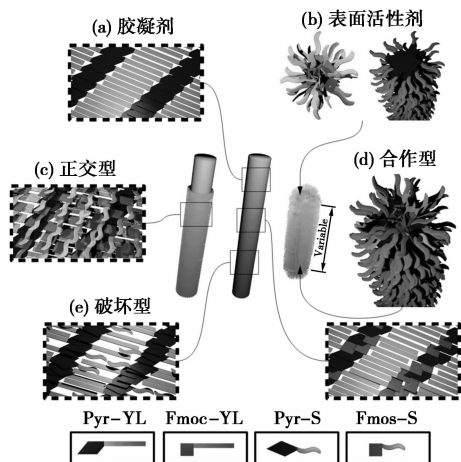


图 13 共组装模式示意图

之间呈破坏型共组装。将结构完全不同的 Pyr-YL/Fmoc-S 或 Pyr-S/Fmoc-YL 复配时, S 分子自组装形成的胶束将 YL 分子自组装形成的纤维包裹其中, 分子之间呈正交型共组装。

2016 年刘鸣华课题组<sup>[19]</sup>将 OGAc 与 AZOC<sub>2</sub>Py 复配 (图 14), 得到具有光响应特性的收缩凝胶。该双组分超分子凝胶室温静置后, 凝胶发生体积收缩, 紫外照射下凝胶膨胀体积恢复, 可见光照射后凝胶再次收缩 (图 15)。研究表明, 新制凝胶中由于 AZOC<sub>2</sub>Py 含量较低 (为 OGAc 的 1/5), AZOC<sub>2</sub>Py 分子上的顺式偶氮苯基团以单体的形式存在于体系中, 胶凝剂 OGAc 与分子 AZOC<sub>2</sub>Py 之间通过静电作

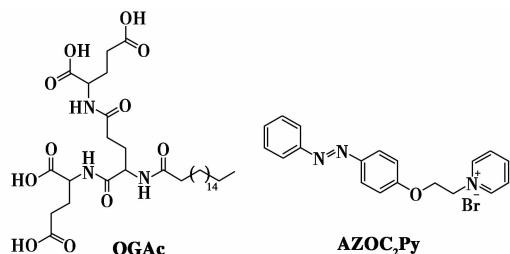


图 14 化合物 OGAc、AZOC<sub>2</sub>Py 的分子结构

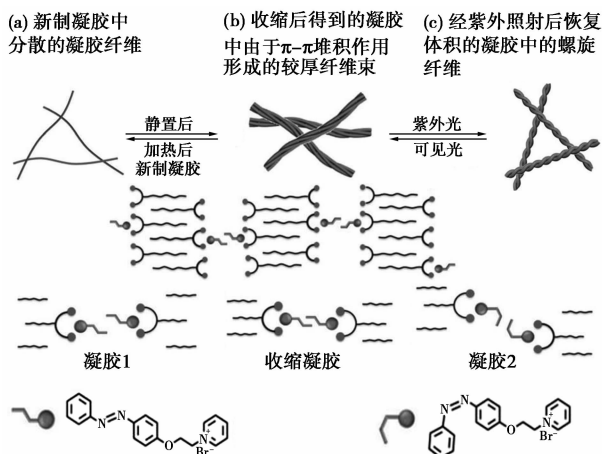


图 15 多重响应过程示意图

用形成多层结构。室温静置后,顺式偶氮苯基团之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用使得凝胶发生收缩。在收缩过程中,顺式偶氮苯基团之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用又进一步增强,相邻的凝胶纤维被拉近。紫外照射下顺式偶氮苯基团异构化转变为其反式结构,偶氮苯基团之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用消失,使得凝胶膨胀。基于胶凝剂 OGAc 分子间的强作用力,该过程反复可逆,凝胶体系不会崩坏。

从以上研究可以看出,在设计双组分凝胶体系时,可针对需求的功能性,尝试使用非胶凝剂与胶凝剂复配。或根据胶凝剂自身的结构性质,选取复配所用非胶凝剂的结构,探索新的功能性。

## 4 结论与展望

超分子凝胶是一种高度可控的材料,在仿生材料、传感器、光电材料、智能控释等领域均有重要应用,然而具有特定功能性的胶凝剂分子的设计与合成仍是一个难点。通过将2种分子(胶凝剂或非胶凝剂)复配作为双组分小分子胶凝剂,可利用现有的种类繁多的小分子胶凝剂制备新型凝胶材料,同时丰富了超分子凝胶材料的设计思路。

双组分小分子凝胶方面的研究深化了在分子组装、分子识别等方面的理解,然而现阶段胶凝组分的复配结果仍难以预测,复配机理尚不明确,该领域研究结果常不具有普适性,分子结构与自组装、共组装模式之间的关系尚待探索。

## 参考文献

- [1] Tsai C C, Cheng Y T, Shen L C, *et al.* Biscalix[4]arene derivative as a very efficient phase selective gelator for oil spill recovery[J]. *Organic Letter*, 2013, 15(22):5830-5833.
- [2] 李安,裴春娟,朱照琪,等. 石墨烯气凝胶的研究进展[J]. *现代化工*, 2013, 33(10):20-23.
- [3] Hanabusa K, Miki T, Taguchi Y, *et al.* Two-component, small molecule gelling agents[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1993, (18):1382-1384.
- [4] Edwards W, Smith D K. Enantioselective component selection in multicomponent supramolecular gels [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2014, 136(3):1116-1124.
- [5] Raeburn J, Adams D J. Multicomponent low molecular weight gelators[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(25):5170-5180.
- [6] Bhattacharjee S, Bhattachary S. Phthalate mediated hydrogelation of a pyrene based system: A novel scaffold for shape-persistent, self-healing luminescent soft material[J]. *Journal of Materials Chemis-*

try A, 2014, 42(2):17889-17898.

- [7] Yadav P, Dutta P K, Ballabh A. Combinatorial library approach to realize 2-aminothiazole-based two-component hydrogelator: A structure-property correlation [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11):5966-5975.
- [8] Meazzal L, Foster J A, Fucke K, *et al.* Halogen-bonding-triggered supramolecular gel formation [J]. *Nature Chemistry*, 2013(5):42-47.
- [9] Edwards W, Smith D K. Dynamic evolving two-component supramolecular gels-hierarchical control over component selection in complex mixtures [J]. *Journal of The American Chemistry Society*, 2013, 135(15):5911-5920.
- [10] Hirst A R, Miravet J F, Escuder B, *et al.* Self-assembly of two-component gels: Stoichiometric control and component selection [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(2):372-379.
- [11] Edwards W, Smith D K. Enantioselective component selection in multicomponent supramolecular gels [J]. *Journal of The American Chemistry Society*, 2014, 136(3):1116-1124.
- [12] Li D, Shi Y, Wang L. Mechanical reinforcement of molecular hydrogel by co-assembly of short peptide-based gelators with different aromatic capping groups [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2014, 32(2):123-127.
- [13] Morris K L, Chen L, Raeburn J, *et al.* Chemically programmed self-sorting of gelator networks [J]. *Nature Communications*, 2013(4):1480.
- [14] Draper E R, Eden E G B, McDonald T O, *et al.* Spatially resolved multicomponent gels [J]. *Nature Chemistry*, 2015(7):848-852.
- [15] Cornwell D J, Daubney O J, Smith D K. Photopatterned multidomain gels: Multi-component self-assembled hydrogels based on partially self-sorting 1,3:2,4-dibenzylidene-D-sorbitol derivatives [J]. *Journal of The American Chemistry Society*, 2015, 137(49):15486-15492.
- [16] Foster J A, Edkins R M, Cameron G J, *et al.* Blending gelators to tune gel structure and probe anion-induced disassembly [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(1):279-291.
- [17] Seki T, Karatsu T, Kitamura A, *et al.* Perylene bisimide organogels formed by melamine-cyanurate/barbiturate hydrogen-bonded tapes [J]. *Polymer Journal*, 2012, (44):600-606.
- [18] Fleming S, Debnath S, Frederix P W J M, *et al.* Insights into the coassembly of hydrogelators and surfactants based on aromatic peptide amphiphiles [J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(4):1171-1184.
- [19] Xie F, Qin L, Liu M. A dual thermal and photo-switchable shrinking-swelling supramolecular peptide dendron gel [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(5):930-933. ■